

000994930

WPI Acc No: 73-72211U/197347

Polyurethane elastomer compsn - of improved whiteness (attention)

Patent Assign: SAHI CHEM IND CO LTD (ASAH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC

JP 73038470 B

Week

197347 B

特公昭48-33470

Priority Applications (No Type Date): JP 6915428 A 19690303

Abstract (Basic): JP 73038470 B

Title compsn contain ≥ 1 phosphonium salt in which a hydroxyalkyl gp is attached to the P atom, eg tetrakis (hydroxymethyl)phosphonium chloride, bromide, formate, acetate etc. in amt. 0.01-5 wt.% based on polyurethane. Compsn also has improved light resistance and antistatic props.

Title Terms: POLYURETHANE; ELASTOMER; COMPOSITION; IMPROVE; WHITE; RETAIN

Derwent Class: A25; E11; F01

File Segment: CPI

?S PN=JP80082181

S5

PN=JP80082181

?T S5/5/1

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?T S5/5/1

5/5/1

>>>Item 1 is not within valid item range

?S PN=JP55082181

S6

PN=JP55082181

?T S6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002537704

WPI Acc No: 80-55729C/198032

Antistatic agent for synthetic resins - comprises phosphonic acid ester(s) of alcohol(s) and fatty acids and/or their sodium salts

Patent Assignee: MIYOSHI YUSHI KK (MIYO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC

JP 55082181 A 19800620

JP 87016968 B 19870415

Week

198032 B

198718

Priority Applications (No Type Date): JP 78154597 A 19781216

Abstract (Basic): JP 55082181 A

Antistatic agent (I) comprises phosphonic acid or sodium phosphonate esters of (a) the mixed fatty acids comprising (1) 0-70 wt.% of 10-24C straight chain satd. fatty acids and (2) 30-100 wt.% of 10-24C side chain satd. fatty acids contg. 1-6C alkyl branched chain and (b) 2-30C monovalent alcohols. (I) is stable to heat, light and is durable and exerts excellent antistatic effect.

In prepn. of (I) (a) and (b) e.g. ethyl alcohol, stearyl alcohol, are directly hydrated and condensed or lower alkyl esters of (a) and (b) are ester-exchanged. The alkyl ester of the fatty acid is reacted in dry O2 introduced in the presence of PCl3. The reaction mixt. is hydrolysed, washed with hot water so as to remove inorganic phosphoric acid to obtain the phosphonic acid deriv.

The deriv. is dissolved in an alcohol, neutralised with 5% alcoholic NaOH soln. and sepd. from the alcohol to obtain the Na.

Title Terms: ANTISTATIC; AGENT; SYNTHETIC; RESIN; COMPRISE; PHOSPHONIC;

ACID; ESTER; ALCOHOL; FATTY; ACID; SODIUM; SALT

Derwent Class: A60; E17; E34; E36

International Patent Class (Additional): C08K-005/42; C08L-101/00;

C09K-003/16

File Segment: CPI

?LOGOFF

07jun00 23:45:14 User009232 Session D181.2

\$23.52 0.868 DialUnits File352

\$9.99 3 Type(s) in Format 2

\$8.28 2 Type(s) in Format 5

\$18.27 5 Types

\$41.79 Estimated cost File352

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 08 g 41/00 25(1)D 52
D 01 f 7/02 42 D 1
C 08 k 1/60 25(1)A 231.6

昭48-38470

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)11月17日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑨ ポリウレタンエラストマー組成物

⑪ 特 願 昭44-15428

⑫ 出 願 昭44(1969)3月3日

⑬ 発 明 者 中原安治
富士市 餃島 351 の 1

同 市川清

富士市川成島 100

同 近土邦雄

同所

⑭ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通 1 の 25 の 1

⑮ 代 理 人 弁理士 神谷和一

発明の詳細な説明

本発明は白色保持性の改善されたポリウレタンエラストマー組成物、更に詳しくは、本発明はヒドロキシアルキル基が直接リン原子に結合したホスホニウム塩の単独あるいは2種以上を含むポリウレタン組成物に関する。

元来、ポリウレタンエラストマーはすぐれた機械的性質、弾性的性質を有し、価値ある広範囲の用途に利用されているが、排気ガス、燃焼ガス、各種工業煙露などに暴露すると著しく着色劣化する傾向がある。この欠陥を改良するために従来、25 例えばチオ尿素系などの耐ガス退色安定剤が使用されているが、その安定効果は必ずしも満足すべきものではない。従つて、更にすぐれた耐ガス退色安定性を有するポリウレタンエラストマーの出現が強く要望されていた。

本発明の目的は、上記のような従来の欠陥を改良して白色保持性の改善されたポリウレタンエラストマーを提供することである。驚くべきことに本発明によるポリウレタンエラストマー組成物は耐光性、帯電防止性においても従来のものよりも 35 著しく改良されていることが見出された。

本発明のエラストマー組成物は、その状態ない

2

し形状を問わないが、弾性系、樹脂、フィルム、フォーム、被膜などが重要なものとしてあげられる。

本発明において使用されるホスホニウム塩は公知の方法で容易に製造することができるが、かかる化合物の添加により耐ガス退色安定性、耐光性、耐熱性が著しく改良されたポリウレタンエラストマーが得られることは従来全く知られていなかった。

10 本発明において使用されるホスホニウム塩はリン原子に少なくとも1コのヒドロキシアルキル基が結合したもので、その好ましい例は次のとおりである。

テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム
15 クロライド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムブロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムフルボレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムブ
20 ロビオネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムオキサレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサクシネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムマレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムベン
30 ソエート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムフタレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルファイト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホ
スフエート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホスファイト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムナイトライ
ト、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムピクレート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルホネート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロレート、テトラキ

3

ス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド、
 テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムバ
 ークロレート、テトラキス(ヒドロキシエチル)
 ホスホニウムクロライド、テトラキス(ヒドロキ
 シエチル)ホスホニウムプロマイド、テトラキス 5
 (ヒドロキシエチル)ホスホニウムフォルメート、
 テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムア
 セテート、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホス
 ホニウムプロピオネート、テトラキス(ヒドロキ
 シエチル)ホスホニウムホスフエート、テトラキ 10
 ス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムホスフアイ
 ト、テトラキス(ヒドロキシプロピル)ホスホニ
 ウムクロライド、テトラキス(ヒドロキシプロピ
 ル)ホスホニウムアセテート、テトラキス(ヒド
 ロキシプロピル)ホスホニウムホスフエート、ト 15
 リス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムク
 ロライド、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホ
 スホニウムプロマイド、トリス(ヒドロキシメチ
 ル)メチルホスホニウムフォルメート、トリス
 (ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムアセテ 20
 ート、トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホ
 ニウムオキザレート、トリス(ヒドロキシメチル)
 メチルホスホニウムホスフエート、トリス(ヒド
 ロキシメチル)エチルホスホニウムクロライド、
 トリス(ヒドロキシメチル)エチルホスホニウム 25
 プロマイド、トリス(ヒドロキシメチル)エチル
 ホスホニウムアセテート、トリス(ヒドロキシメ
 チル)エチルホスホニウムホスフエート、ビス
 (ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムクロ
 ライド、ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホス 30
 ホニウムプロマイド、ビス(ヒドロキシメチル)
 ジメチルホスホニウムアセテート、ビス(ヒドロ
 キシメチル)ジメチルホスホニウムホスフエート、
 モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウ
 ムクロライド、モノ(ヒドロキシメチル)トリメ 35
 チルホスホニウムプロマイド、モノ(ヒドロキシ
 メチル)トリメチルホスホニウムアセテート、モ
 ノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウム
 ホスフエート。

これらの化合物は単独で用いてもよく、また、40
 2種以上を組合せて用いてもよい。添加量は好ま
 しくはポリウレタンエラストマーに対して添加剤
 の和が0.01~5重量%である。

本発明におけるホスホニウム塩は、そのまゝ、

4

あるいは適当な溶媒に溶解して用いることが好ま
 しく、ポリウレタンの重合反応が完結する前の適
 当な段階で添加してもよく、また重合反応の終了
 後の適当な段階で添加することもできる。いずれ
 にしてもヒドロキシアルキルホスホニウム塩はポ
 リウレタンとの相溶性がすぐれているので容易に
 均一に分散混入することができる。更に本発明の
 ヒドロキシアルキルホスホニウム塩はポリウレタ
 ンエラストマーの表面に付着している状態でも十
 分に効果を発揮することができる。

本発明におけるポリウレタンエラストマーは、
 一般に次の方法で製造される。すなわち、ポリエ
 ーテル、ポリエステルなどの活性水素を末端にも
 つ比較的low重合度のポリマー；有機ポリイソシア
 ネート；ジアミン、グリコール、水などの2個以
 上の活性水素をもつ鎖伸長剤を溶媒の存在下また
 は不存在下に一段または多段階的に反応せしめて高
 重合度エラストマーとすることにより製造される。
 かような製造方法は、例えば特公昭34-2994
 号、特公昭39-22682号、特公昭41-
 488号、特公昭42-13629号公報、およ
 び特願昭42-43100号、特願昭42-
 54998号明細書などに記載されている。特に
 ポリイソシアネートとしては芳香族ジイソシアネ
 ート、鎖伸長剤としてはジアミンを主とするもの
 から製造されるものがエラストマーの性質上好ま
 しい。

なお、本発明の実施に当つては従来公知の他の
 反応促進剤、顔料、増量材、添加剤を含有してい
 ても何らさしつかえない。

実施例 1

平均分子量1250のポリエチレンアジベート
 100.0g、4,4'-ジフェニルメタンジイソ
 アネート32.0gを窒素ガス気流中95℃におい
 て90分間攪拌しつつ反応させて、イソシアネ
 ー基を末端に有する中間重合体を得た。ついで、
 これを室温に冷却した後、乾燥ジメチルアセトア
 ミド150gを加えて室温下に攪拌しながら溶解
 させて均一な溶液とする。

別に、テトラメチレンジアミン4.23gとジメ
 チルアセトアミド100gの混合物を室温におい
 て調製攪拌しておき、これに上記中間重合体溶液
 を添加する。得られた高粘度溶液にテトラキス(ヒ
 ドロキシメチル)ホスホニウムクロライド1.36



5

g (ポリウレタンに対し1重量%に相当する。) をジメチルアセトアミド20gに溶解した溶液を加えて均一によく攪拌する。これを脱泡した後0.12mmφの射出管を通じて210℃に加熱された長さ4mの空気流中に320m/minの紡速で押し出した。このようにして強度0.86g/d、伸度810%、永久歪3.4%の弾性糸が得られた。

この弾性糸は摩擦帯電圧測定試験の結果、従来のポリウレタン弾性糸に比べて帯電防止効果がすぐれていることが認められた。耐ガス退色試験および耐光性試験結果は、後記する第1表に示すとおりである。

実施例 2~12

実施例1におけるテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライドの代りに他のホスホニウム塩(第1表参照)を用いて機械的、弾性的性質は実施例1と同様の弾性糸が得られた。得られた弾性糸の耐ガス退色および耐光性試験結果を

6

第1表に示す。

なお、比較のために、実施例1においてテトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライドの代りに公知のジフェニル尿素を添加した弾性糸(比較例A)および安定剤を何ら添加しなかつた弾性糸(比較例B)の試験結果を第1表に示すが、これらの弾性糸は、その機械的性質は何ら変わらないが、耐ガス退色性、耐光性の試験結果は本発明によるものと比べて明らかに低劣である。

第1表の耐ガス退色試験結果はJIS L0855に基づいて亜酸化窒素ガスを暴露した時の着色度を一級(最下級)から五級(最上級)まで段階的に分類し、併わせて強度保持率を測定して示したものであり、また、耐光性試験はフエードメータにより27.5時間照射した時の着色度および強度保持率を示す(測定値は試験糸5本の平均値である。)

第 1 表

	安 定 剤	ポリウレ タンに対 する添加 割合 (%)	耐ガス退色試験		耐光性試験	
			等級	強度保持率 %	着色度	強度保持率 %
実施例 1	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド	1.0	5	97.1	無色	90.5
" 2	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホスファエート	1.0	5	100.0	"	98.6
" 3	トリス(ヒドロキシエチル)メチルホスホニウムクロライド	0.6	4~5	91.8	"	89.1
" 4	トリス(ヒドロキシメチル)メチルホスホニウムオキサレート	0.8	4~5	92.6	"	95.3
" 5	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロライド	0.5	5	100.2	"	92.0
	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート	0.5				
" 6	テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムアセテート	2.0	5	99.8	"	90.6
" 7	テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムサルファエート	1.0	4~5	88.7	"	89.8
" 8	ビス(ヒドロキシメチル)ジメチルホスホニウムアセテート	1.0	4~5	88.2	"	81.6
" 9	テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウムクロライド	2.0	5	94.0	"	91.2
" 10	テトラキス(ヒドロキシプロピル)ホスホニウムクロライド	2.0	5	93.2	"	88.1
" 11	トリス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムホルメート	1.0	4~5	90.7	"	82.1
" 12	モノ(ヒドロキシメチル)トリメチルホスホニウムプロマイド	1.0	4~5	89.0	"	89.9
比較例 A	ジアエニルチオ尿素	1.0	3	80.7	淡黄色	52.2
" B	-	-	2	63.0	黄色	40.8

9

10

⑦特許請求の範囲

1 リン原子に少なくとも1コのヒドロキシア
キル基が結合したホスホニウム塩の単独もしくは

2種以上を含むことを特徴とするポリウレタンエ
ラストマー組成物。